

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 964 013 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
15.12.1999 Patentblatt 1999/50

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **C08G 18/48**, C08G 18/10

(21) Anmeldenummer: 99110684.0

(22) Anmeldetag: 02.06.1999

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU**  
**MC NL PT SE**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**AL LT LV MK RO SI**

(30) Priorität: 12.06.1998 DE 19826398

(71) Anmelder:  
**BASF AKTIENGESELLSCHAFT**  
67056 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder:  
• **Bartz, Thomas Dr.**  
82140 Olching (DE)  
• **Hohl, Karl-Werner**  
82291 Mammendorf (DE)

### (54) Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Elastomeren

(57) Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Gießelastomeren durch Umsetzung einer Isocyanatkomponente a) mit einer Polyolkomponente b), dadurch gekennzeichnet, daß als Isocyanatkomponente a) ein Semiprepolymer, herstellbar durch Umsetzung von mindestens einem Polyisocyanat mit mindestens einem zweifunktionellen Polyetherol, herstellbar durch Anlagerung von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an H-funktionelle Startsubstanzen, und als Polyolkomponente mindestens eine Verbindung mit mindestens zwei reaktiven Wasserstoffatomen, die mindestens ein Polytetramethylenetherglykol enthält, eingesetzt wird.

EP 0 964 013 A1

## Beschreibung

[0001] Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Elastomeren, insbesondere Gießelastomeren, sowie für dieses Verfahren geeignete Quasi-Prepolymere.

[0002] Polyurethan-Gießelastomere werden in großem Umfang in der Technik eingesetzt. Sie werden zumeist zur Herstellung von Formteilen verwendet. Ihre Herstellung erfolgt üblicherweise durch Umsetzung einer Isocyanatkomponente mit einer Komponente, die mit Isocyanatgruppen reaktive Wasserstoffatome enthält. Bei der letztgenannten Komponente handelt es sich zumeist um mehrfunktionelle Alkohole. Häufig werden als Alkoholkomponente zur Herstellung von Polyurethan-Gießelastomeren Polytetramethylenetherglykole, im folgenden als PTMEG bezeichnet, verwendet. Derartige Produkte werden zumeist durch Polymerisation von Tetrahydrofuran hergestellt, zeichnen sich durch eine sehr enge Molekulargewichtsverteilung aus und sind streng difunktionell. Unter Verwendung von PTMEG hergestellte Gießelastomere zeichnen sich durch gute mechanische Eigenschaften, insbesondere bei der Zug- und Weiterreißfestigkeit, dem Abrieb und der Elastizität aus. Nachteilig an den PTMEG sind insbesondere der hohe Preis sowie ihre hohe Kristallisationsneigung, die sich nachteilig auf Tieftemperaturverhalten auswirken.

[0003] Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, die PTMEG in den Gießelastomeren zumindest teilweise durch herkömmliche Polyole, insbesondere Polyetherole, die durch Anlagerung von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an H-funktionelle Startsubstanzen hergestellt werden, zu ersetzen.

[0004] So werden in US-A-4,182,898 Prepolymere zur Herstellung von Polyurethan-Elastomeren beschrieben, die auf der Basis von PTMEG und Polyesterolen hergestellt werden. Bei der gemeinsamen Verwendung von PTMEG und Polyesterolen kommt es jedoch auf Grund der schlechten Verträglichkeit dieser Produkte untereinander zu Mischungsproblemen bei der Verarbeitung. Außerdem sind nur wenige Polyesterole für dieses Verfahren geeignet.

[0005] US-A-5,340,902 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Spandex-Fasern durch Einsatz von zweifunktionellen Polyetherolen mit einem sehr niedrigen Gehalt an Monoolen. Die dort beschriebenen Produkte weisen jedoch einen wesentlich schlechteren Wert für den Abrieb auf als Produkte, die unter Verwendung von PTMEG hergestellt wurden.

[0006] US-A-4,120,850 beschreibt die Verwendung von Copolymeren aus PTMEG und Ethylenoxid zur Herstellung von Polyurethan-Elastomeren. Die Herstellung der Copolymeren aus PTMEG und Ethylenoxid erfordert jedoch einen erhöhten Aufwand, außerdem sinkt durch den Einbau des Ethylenoxids die Hydrolysebeständigkeit der Polymeren.

[0007] In US-A-5,545,706 werden Polyurethan-Elastomere beschrieben, bei deren Herstellung Prepolymere aus PTMEG und Monoolen eingesetzt werden, um die Reißdehnung bei gleicher Härte zu verbessern. Andere mechanische Eigenschaften, wie Abrieb und Zugfestigkeit, werden jedoch nachteilig beeinflusst.

[0008] US-A-3,980,606 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von luftgefüllten Fahrzeugreifen aus Polyurethan-Elastomeren. Ihre Herstellung erfolgt durch Umsetzung eines NCO-Prepolymeren aus TDI und PTMEG und eines NCO-Prepolymeren aus TDI und Polypropylenglykol mit Aminen. Das Verfahren ist durch die Verwendung der beiden NCO-Prepolymeren sehr umständlich, außerdem werden für die Herstellung der beschriebenen Elastomere sehr niedermolekulare Einsatzprodukte benötigt, die für Gießelastomere ungebräuchlich sind.

[0009] Aufgabe der Erfindung war es, Polyurethan-Gießelastomere zu entwickeln, die sich durch gute mechanische Eigenschaften, insbesondere bei der Zug- und Weiterreißfestigkeit, dem Abrieb und der Elastizität auszeichnen und die außerdem gute Tieftemperatureigenschaften aufweisen. Außerdem sollte das PTMEG teilweise durch Polyetherole auf Basis von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid ersetzt werden.

[0010] Die Aufgabe konnte überraschenderweise gelöst werden durch ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Gießelastomeren, bei dem ein NCO-Prepolymer aus mindestens einem zweifunktionelles Polyetherol auf Basis von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid mit einer Polyolkomponente umgesetzt wird, die mindestens PTMEG enthält.

[0011] Gegenstand der Erfindung ist demzufolge ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Gießelastomeren durch Umsetzung einer Isocyanatkomponente a) mit einer Polyolkomponente b), dadurch gekennzeichnet, daß als Isocyanatkomponente a) ein Semiprepolymer, herstellbar durch Umsetzung von mindestens einem Polyisocyanat mit mindestens einem zweifunktionellen Polyetherol, herstellbar durch Anlagerung von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an H-funktionelle Startsubstanzen, und als Polyolkomponente mindestens eine Verbindung mit mindestens zwei reaktiven Wasserstoffatomen, die mindestens Polytetramethylenglykol enthält, eingesetzt wird.

[0012] Gegenstand der Erfindung sind weiterhin NCO-Prepolymere mit NCO-Gehalten im Bereich von 10 Gew.-% NCO bis 25 Gew.-% NCO zur Herstellung von Polyurethan-Gießelastomeren, herstellbar durch Umsetzung mindestens eines Polyisocyanats, insbesondere Diisocyanats, mit mindestens einem zweifunktionellen Polyetherol auf Basis von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid.

[0013] Als Polyisocyanate werden vorzugsweise aromatische Diisocyanate, insbesondere Toluylendiisocyanat, Diphenylmethandiisocyanat, oder Mischungen dieser Diisocyanate, vorzugsweise Diphenylmethandiisocyanat, eingesetzt. Zur besseren Handhabbarkeit kann das Diphenylmethandiisocyanat durch chemische Modifizierung verflüssigt werden, beispielsweise durch teilweise Uretdionisierung oder Urethanisierung.

[0014] Als zweifunktionelle Polyetherole auf Basis von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid können reine Polyethylen-

oxide, vorzugsweise jedoch reine Polypropylenoxide und/oder Polyetherole mit Ethylenoxid- und Propylenoxideinheiten. Bei den Polyetherolen mit Ethylenoxid- und Propylenoxideinheiten handelt es sich vorzugsweise um Polypropylenoxide mit Ethylenoxid-Endcaps. Die zweifunktionelle Polyetherole besitzen vorzugsweise ein Molekulargewicht von 400 bis 6000, besonders bevorzugt von 1000 bis 4000 g/mol, auf.

**[0015]** Die Herstellung der Quasi-Präpolymeren erfolgt nach an sich bekannten Verfahren durch Umsetzung der entsprechenden Mengen an Polyol und Isocyanat, in Anwesenheit oder vorzugsweise in Abwesenheit von üblichen Urethan-Bildungskatalysatoren. Zur Erzielung der entsprechenden NCO-Gehalte der Quasi-Präpolymeren wird das Diisocyanat in der bis zu achtfachen stöchiometrischen Menge, bezogen auf die zweifunktionellen Polyetherole, versetzt. Die Quasi-Präpolymere sind bei Raumtemperatur flüssig und gut lagerstabil.

**[0016]** Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethan-Elastomere werden die Quasi-Präpolymere mit einer Polyol-Komponente umgesetzt.

**[0017]** Die Polyolkomponente enthält mindestens PTMEG. Dieses hat vorzugsweise ein Molekulargewicht von mindestens 500 bis 4000 g/mol, vorzugsweise 1000 g/mol bis 3000 g/mol. Generell gilt, daß mit steigendem Molekulargewicht des PTMEG die resultierenden Gießelastomere elastischer und abriebfester sind sowie eine bessere Dehnung aufweisen. Mit sinkendem Molekulargewicht des PTMEG sinkt die Kristallisationsneigung im Elastomer, was zu besserem Tieftemperaturverhalten führt, und die Systeme lassen sich auf Grund der geringeren Viskosität der niedermolekularen PTMEG besser verarbeiten. Die PTMEG werden daher je nach den gewünschten Eigenschaften der Elastomere ausgewählt.

**[0018]** Die Polyolkomponente kann neben dem PTMEG noch weitere Polyole, Kettenverlängerer, Katalysatoren sowie die üblichen Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten.

**[0019]** Als weitere Polyole kann die Polyolkomponente difunktionelle Polyesterole und/oder insbesondere difunktionelle Polyetherole mit Molekulargewichten von etwa 1000 bis 6000 g/mol, insbesondere 1000 bis 4000 g/mol, enthalten. Vorzugsweise enthält die Polyolkomponente als Polyole ausschließlich PTMEG.

**[0020]** Als Kettenverlängerer werden vorzugsweise kurzkettige Diole mit Molekulargewichten kleiner 400 g/mol verwendet. Beispiele hierfür sind Ethandiol, Propandiol, Butandiol, Pentandiol, Hexandiol oder 4-Hydroxymethylbenzylalkohol. Auch wenig reaktive, aromatische Amine, wie beispielsweise Diethyltoluendiamin (DETDA) oder 3,5-Dimethylthio-2,4-toluendiamin, können als Kettenverlängerer zum Einsatz kommen.

**[0021]** Als Katalysatoren werden die üblichen und bekannten Urethanbildungskatalysatoren verwendet, beispielsweise tertiäre Amine und/oder Metallsalze, Zinnsalze.

**[0022]** Als Hilfs- und Zusatzstoffe werden, je nach den gewünschten Eigenschaften und dem Einsatzgebiet der Gießelastomere, beispielsweise Zeolithe, Stabilisatoren, Füllstoffe, Verstärkungsmittel, Farbstoffe oder Flammenschutzmittel zugegeben. Bevorzugt werden den Rezepturen Zeolithpasten zugegeben.

**[0023]** Das Mengenverhältnisse von PTMEG zu zweifunktionellen Polyetherolen auf Basis von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid im Elastomeren ist so zu wählen, daß der Anteil an PTMEG an der Gesamtmenge der hydroxyfunktionalen Verbindungen der Komponenten a) und b) 30 bis 90 Massenprozent beträgt. Bei einem PTMEG-Gehalt von weniger als 30 % verschlechtern sich die mechanischen Eigenschaften und insbesondere der Abrieb drastisch. Bei einem PTMEG-Gehalt über 90 % gelingt die Abschwächung der PTMEG-Kristallisation nicht mehr.

**[0024]** Die Umsetzung der Quasi-Prepolymeren mit der Polyolkomponente wird so durchgeführt, daß das Verhältnis der Isocyanat- zu den Polyolgruppen 120:100 bis 80:100, vorzugsweise 105:100 bis 95:100, beträgt. Die Mischung der Polyolkomponente mit der Isocyanatkomponente kann durch einfaches mechanisches Rühren, insbesondere jedoch mittels der in der Polyurethanherstellung üblichen und gebräuchlichen Mischköpfe.

**[0025]** Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß bei der erfindungsgemäßen Arbeitsweise Gießelastomere erhalten werden können, deren mechanische Eigenschaften solchen Produkten, die ausschließlich unter Verwendung von PTMEG als Polyole hergestellt wurden, entsprechen und diese in Bezug auf ihre Tieftemperatureigenschaften noch übertreffen.

**[0026]** Wenn man umgekehrt verfährt und, bei gleichen Mengen der Einsatzstoffe, die PTMEG mit den Isocyanaten zu Quasi-Prepolymeren umsetzt und die zweifunktionellen Polyetherole auf Basis von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid ausschließlich in der Polyolkomponente einsetzt, erhält man überraschenderweise Elastomere, die sich durch deutlich schlechtere mechanische Eigenschaften auszeichnen. Insbesondere so wesentliche Materialeigenschaften wie Abrieb, Zugfestigkeit, Reißdehnung, werden deutlich verschlechtert. Je höher das Molekulargewicht der zweifunktionellen Polyetherole auf Basis von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid bei der nicht erfindungsgemäßen Arbeitsweise ist, desto deutlicher verschlechtern sich die mechanischen Eigenschaften der Gießelastomere.

**[0027]** Die erfindungsgemäßen Gießelastomere finden auf Grund ihrer hervorragenden mechanischen Eigenschaften, insbesondere der guten Werte für Zugfestigkeit, Reißdehnung, Weiterreißfestigkeit und Druckverformungsrest, dem geringen Abrieb und der ausgezeichneten Tieftemperatureigenschaften insbesondere Verwendung als Werkstoffe für Pumpenelemente, aber auch als hydrolysebeständige Verschleißschutzbeschichtungen, sogar als Material für stark dynamisch belastete Räder und Rollen, nicht zuletzt als Inline-Skater-Rollen, und schließlich auch als technische Bauteile in tropischem Klima oder unter tiefen Temperaturen.

**[0028]** Die Erfindung soll an nachstehenden Beispielen näher erläutert werden.

## Beispiel 1 (Vergleich)

[0029] 655 g 4,4'-MDI und 80 g uretdionmodifiziertes 4,4'-MDI (Lupranat® MM 103 der BASF AG) wurden unter Rühren auf 60°C erwärmt. Anschließend wurden 265 g PTMEG mit einem Molekulargewicht von 2000 zugegeben und die Reaktionsmischung unter Rühren auf 80°C erwärmt. Nach Erreichen dieser Temperatur wurde das Gemisch noch 90 Minuten gerührt. Das resultierende Prepolymer hatte einen NCO-Gehalt von 23 Gew.-% und eine Viskosität bei 25°C, bestimmt nach DIN 53 018, von 350 mPas. Zur Herstellung der Elastomeren wurde das Prepolymer mit einem Gemisch aus 89,5 Gew.-% PTMEG mit einem Molekulargewicht von 2000, 10 Gew.-% Butandiol-1,4 und 0,5 Gew.-% Aminkatalysator Lupragen® N 201 der BASF AG (10 %-ig in Dipropylenglykol) unter Verwendung einer Niederdruckmaschine bei 50°C im Gewichtsverhältnis Polyolkomponente: Isocyanatkomponente von 100:65,5 vermischt. Die mechanischen Eigenschaften des resultierenden Gießelastomeren sind in Tabelle 1 festgehalten.

## Beispiel 2

[0030] 437 g 4,4'-MDI und 73 g uretdionmodifiziertes 4,4'-MDI (Lupranat® MM 103 der BASF AG) wurden unter Rühren auf 60°C erwärmt. Anschließend wurden 490 g eines zweifunktionellen Polyoxypropylenoxids mit einem mittleren Molekulargewicht von 1000 g/mol (Lupranol® 1100 der BASF AG) zugegeben und die Reaktionsmischung unter Rühren auf 80°C erwärmt. Nach Erreichen dieser Temperatur wurde das Gemisch noch 90 Minuten gerührt. Das resultierende Prepolymer hatte einen NCO-Gehalt von 12,9 Gew.-% und eine Viskosität bei 25°C, bestimmt nach DIN 53 018, von 2900 mPas. Zur Herstellung der Elastomeren wurde das Prepolymer mit einem Gemisch aus 86,5 Gew.-% PTMEG mit einem Molekulargewicht von 2000, 13 Gew.-% Butandiol-1,4 und 0,5 Gew.-% Aminkatalysator Lupragen® N 201 der BASF AG (10 %-ig in Dipropylenglykol) unter Verwendung einer Niederdruckmaschine bei 50°C im Gewichtsverhältnis Polyolkomponente:Isocyanatkomponente von 100:117 vermischt. Die mechanischen Eigenschaften des resultierenden Gießelastomeren sind in Tabelle 1 festgehalten.

## Beispiel 3

[0031] 432 g 4,4'-MDI und 73 g uretdionmodifiziertes 4,4'-MDI (Lupranat® MM 103 der BASF AG) wurden unter Rühren auf 60°C erwärmt. Anschließend wurden 495 g eines zweifunktionellen Polyoxypropylenoxids mit einem mittleren Molekulargewicht von 2000 g/mol (Lupranol® 1000 der BASF AG) zugegeben und die Reaktionsmischung unter Rühren auf 80°C erwärmt. Nach Erreichen dieser Temperatur wurde das Gemisch noch 90 Minuten gerührt. Das resultierende Prepolymer hatte einen NCO-Gehalt von 14,4 Gew.-% und eine Viskosität bei 25°C, bestimmt nach DIN 53 018, von 1000 mPas. Zur Herstellung der Elastomeren wurde das Prepolymer mit einem Gemisch aus 86 Gew.-% PTMEG mit einem Molekulargewicht von 2000, 13,5 Gew.-% Butandiol-1,4 und 0,5 Gew.-% Aminkatalysator Lupragen® N 201 der BASF AG (10 %-ig in Dipropylenglykol) unter Verwendung einer Niederdruckmaschine bei 50°C im Gewichtsverhältnis Polyolkomponente:Isocyanatkomponente von 100:117 vermischt. Die mechanischen Eigenschaften des resultierenden Gießelastomeren sind in Tabelle 1 festgehalten.

## Beispiel 4

[0032] 432 g 4,4'-MDI und 73 g uretdionmodifiziertes 4,4'-MDI (Lupranat® MM 103 der BASF AG) wurden unter Rühren auf 60°C erwärmt. Anschließend wurden 495 g eines zweifunktionellen Polyoxypropylenoxids mit einem Ethylenoxid-Endcap und einem mittleren Molekulargewicht von 4000 g/mol (Lupranol® 2043 der BASF AG) zugegeben und die Reaktionsmischung unter Rühren auf 80°C erwärmt. Nach Erreichen dieser Temperatur wurde das Gemisch noch 90 Minuten gerührt. Das resultierende Prepolymer hatte einen NCO-Gehalt von 15,3 Gew.-% und eine Viskosität bei 25°C, bestimmt nach DIN 53018, von 700 mPas. Zur Herstellung der Elastomeren wurde das Prepolymer mit einem Gemisch aus 85 Gew.-% PTMEG mit einem Molekulargewicht von 2000, 14,5 Gew.-% Butandiol-1,4 und 0,5 Gew.-% Aminkatalysator Lupragen® N 201 der BASF AG (10 %-ig in Dipropylenglykol) unter Verwendung einer Niederdruckmaschine bei 50°C im Gewichtsverhältnis Polyolkomponente:Isocyanatkomponente von 100:111 vermischt. Die mechanischen Eigenschaften des resultierenden Gießelastomeren sind in Tabelle 1 festgehalten.

## Beispiel 5

[0033] 655 g 4,4'-MDI und 80 g uretdionmodifiziertes 4,4'-MDI (Lupranat® MM 103 der BASF AG) wurden unter Rühren auf 60°C erwärmt. Anschließend wurden 265 g PTMEG mit einem Molekulargewicht von 2000 zugegeben und die Reaktionsmischung unter Rühren auf 80°C erwärmt. Nach Erreichen dieser Temperatur wurde das Gemisch noch 90 Minuten gerührt. Das resultierende Prepolymer hatte einen NCO-Gehalt von 23 Gew.-% und eine Viskosität bei 25°C, bestimmt nach DIN 53 018, von 350 mPas. Zur Herstellung der Elastomeren wurde das Prepolymer mit einem Gemisch

aus 85 Gew.-% Pluracol HP-2500 D, einem mit Ethylenoxid endgecapten Polypropylenoxid mit niedrigem Monoolanteil mit einem Molekulargewicht von 2500, 14,5 Gew.-% Butandiol-1,4 und 0,5 Gew.-% Aminkatalysator Lupragen® N 201 der BASF AG (10 %-ig in Dipropylenglykol) unter Verwendung einer Niederdruckmaschine bei 50°C im Gewichtsverhältnis Polyolkomponente:Isocyanatkomponente von 100:72 vermischt. Die mechanischen Eigenschaften des resultierenden Gießelastomeren sind in Tabelle 1 festgehalten.

#### Beispiel 6

[0034] 655 g 4,4'-MDI und 80 g uretdionmodifiziertes 4,4'-MDI (Lupranat® MM 103 der BASF AG) wurden unter Rühren auf 60°C erwärmt. Anschließend wurden 265 g PTMEG mit einem Molekulargewicht von 2000 zugegeben und die Reaktionsmischung unter Rühren auf 80°C erwärmt. Nach Erreichen dieser Temperatur wurde das Gemisch noch 90 Minuten gerührt. Das resultierende Prepolymer hatte einen NCO-Gehalt von 23 Gew.-% und eine Viskosität bei 25°C, bestimmt nach DIN 53 018, von 350 mPas. Zur Herstellung der Elastomeren wurde das Prepolymer mit einem Gemisch aus 85 Gew.-% Lupranol 1000 der BASF AG, einem reinen Polypropylenoxid mit einem Molekulargewicht von 2000, 14,5 Gew.-% Butandiol-1,4 und 0,5 Gew.-% Aminkatalysator Lupragen® N 201 der BASF AG (10 %-ig in Dipropylenglykol) unter Verwendung einer Niederdruckmaschine bei 50°C im Gewichtsverhältnis Polyolkomponente:Isocyanatkomponente von 100:75 vermischt. Die mechanischen Eigenschaften des resultierenden Gießelastomeren sind in Tabelle 1 festgehalten.

Tabelle 1

	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4	Beispiel 5	Beispiel 6
Shore-A-Härte	82	78	79	80	82	78
Zugfestigkeit [MPa]	32	26	32	22,5	13	5
Reißdehnung	520	550	640	730	500	140
Weiterreißfestigkeit [N/mm]	35	23	30	38	30	28
Abrieb [mg]	68	116	109	87	140	330
Druckverformungsrest, 23°C, 72 h	10	16	15	19	15	n.g.
Druckverformungsrest, 70°C, 24 h	28	57	36	43	37	n.g.
Rückprall [%]	72	60,5	67	64,5	67	n.g.
Rückprall, -10°C [%]	35	17	27	31	n.g.	n.g.

#### Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Gießelastomeren durch Umsetzung einer Isocyanatkomponente a) mit einer Polyolkomponente b), dadurch gekennzeichnet, daß als Isocyanatkomponente a) ein Semiprepolymer, herstellbar durch Umsetzung von mindestens einem Polyisocyanat mit mindestens einem zweifunktionellen Polyetherol, herstellbar durch Anlagerung von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an H-funktionelle Startsubstanzen, und als Polyolkomponente mindestens eine Verbindung mit mindestens zwei reaktiven Wasserstoffatomen, die mindestens ein Polytetramethylenetherglykol enthält, eingesetzt wird.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Semiprepolymer a) einen NCO-Gehalt von 10 Gew.-% NCO bis 25 Gew.-% NCO aufweist.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Polyisocyanat zur Herstellung des Semiprepolymers a) ein Diisocyanat eingesetzt wird.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Polyisocyanat zur Herstellung des Semiprepolymers a) ein aromatisches Diisocyanat eingesetzt wird.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Polyisocyanat zur Herstellung des Semiprepolymers a) Diphenylmethandiisocyanat eingesetzt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das zweifunktionelle Polyetherol, herstellbar durch Anlagerung von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an H-funktionelle Startsubstanzen, zur Herstellung des Semiprepolymers a), ein Molekulargewicht von 400 bis 6000 aufweist.
- 5 7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das zweifunktionelle Polyetherol, herstellbar durch Anlagerung von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an H-funktionelle Startsubstanzen, zur Herstellung des Semiprepolymers a), ein Molekulargewicht von besonders bevorzugt von 1000 bis 4000 g/mol aufweist.
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyolkomponente b) neben dem Polytetramethylenetherglykol weitere Polyole mit einem Molekulargewicht im Bereich von 400 bis 6000, H-funktionelle Kettenverlängerer mit einem Molekulargewicht von kleiner 400 sowie übliche Hilfs- und Zusatzstoffe enthält.
- 10 9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polytetramethylenetherglykol ein Molekulargewicht im Bereich von 500 bis 4000 g/mol aufweist.
- 15 10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polytetramethylenetherglykol ein Molekulargewicht im Bereich von 1000 g/mol bis 3000 g/mol aufweist.
11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Anteil des Polytetramethylenetherglykols an der Gesamtmenge der hydroxyfunktionellen Verbindungen der Komponenten a) und b) 30 bis 70 % beträgt.
- 20 12. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Umsetzung der Komponenten a) und b) das Verhältnis der Isocyanat- zu den Polyolgruppen 120:100 bis 80:100 beträgt.
- 25 13. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Umsetzung der Komponenten a) und b) das Verhältnis der Isocyanat- zu den Polyolgruppen 105:100 bis 95:100 beträgt.
14. Polyurethan-Gießelastomere, herstellbar nach einem der Ansprüche 1 bis 13.
- 30 15. Semiprepolymere mit einem NCO-Gehalt von 10 Gew.-% NCO bis 25 Gew.-% NCO, dadurch gekennzeichnet, daß man mindestens ein Diisocyanat mit mindestens einem zweifunktionellen Polyetherol, herstellbar durch Anlagerung von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an H-funktionelle Startsubstanzen umsetzt.

35

40

45

50

55



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 99 11 0684

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	US 4 294 951 A (SUGITA TOSHIO ET AL) 13. Oktober 1981 (1981-10-13)  * Spalte 2, Zeile 44 - Spalte 3, Zeile 38 * * Beispiel 1 * * Anspruch 1 *	1-5, 8-11,14, 15	C08G18/48 C08G18/10
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 9646 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A25, AN 96-461381 XP002114195 & JP 08 231669 A (MITSUBISHI CHEM CORP), 10. September 1996 (1996-09-10) * Zusammenfassung *	1-5, 8-11,14, 15	
X	EP 0 778 029 A (NIPPON ZEON CO) 11. Juni 1997 (1997-06-11)  * Ansprüche 1,6,11,12 * * Beispiele 1,15; Tabellen 1,3 *	1,3-5, 8-10, 12-15	
X	US 4 190 711 A (CRITCHFIELD FRANK E ET AL) 26. Februar 1980 (1980-02-26) * Spalte 2, Zeile 6 - Zeile 52 * * Spalte 8, Zeile 5 - Zeile 26; Beispiel 1 *	15	
X	US 5 236 960 A (ZAGATA BLAIR J ET AL) 17. August 1993 (1993-08-17) * Spalte 11, Zeile 27 - Spalte 13, Zeile 9 * * Spalte 13, Zeile 21 - Zeile 30 *	15	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort <b>DEN HAAG</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>3. September 1999</b>	
		Prüfer <b>Neugebauer, U</b>	
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument &amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EPO FORM 1503 03/92 (P4/C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 99 11 0684

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

03-09-1999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 4294951	A	13-10-1981	KEINE		
JP 8231669	A	10-09-1996	KEINE		
EP 0778029	A	11-06-1997	JP	8057037 A	05-03-1996
			JP	9019493 A	21-01-1997
			JP	9028787 A	04-02-1997
			US	5795633 A	18-08-1998
			WO	9605871 A	29-02-1996
US 4190711	A	26-02-1980	AR	222806 A	30-06-1981
			AU	525182 B	21-10-1982
			AU	4021978 A	03-04-1980
			BE	870842 A	28-03-1979
			BR	7806422 A	24-04-1979
			CA	1131389 A	07-09-1982
			CA	1148967 A	28-06-1983
			DE	2842304 A	05-04-1979
			DE	2857497 C	03-11-1983
			FR	2404650 A	27-04-1979
			GB	2005284 A,B	19-04-1979
			IT	1099651 B	28-09-1985
			JP	1242197 C	26-11-1984
			JP	54057598 A	09-05-1979
			JP	59019579 B	07-05-1984
			JP	59098119 A	06-06-1984
			JP	62040363 B	27-08-1987
			NL	7809844 A	02-04-1979
			SE	440909 B	26-08-1985
			SE	7810208 A	30-03-1979
US 5236960	A	17-08-1993	US	5216035 A	01-06-1993
			CA	2098907 A,C	23-12-1993
			GB	2270918 A	30-03-1994

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82